

2)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-050575

(43)Date of publication of application : 27.02.1989

(51)Int.Cl.

H01L 39/02  
 C30B 29/22  
 C30B 29/26  
 H01B 1/16  
 H01B 12/06  
 H01L 21/86  
 H01L 39/12

(21)Application number : 62-208708

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 21.08.1987

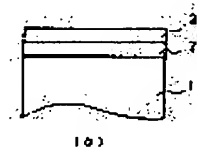
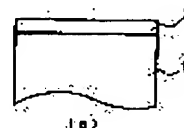
(72)Inventor : MATSUBARA SHOGO  
 MIYASAKA YOICHI  
 SHOHATA NOBUAKI

## (54) SUBSTRATE FOR ELECTRONIC DEVICE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a substrate for an electronic device comprising a superconductor film with a stratiform perovskite type crystalline structure by a method wherein an insulating film is formed on a silicon single crystal substrate and then a dielectric film with a specific perovskite type crystalline structure is formed on the insulating film and further a specific compound layer is formed on the dielectric film.

CONSTITUTION: An insulator film 2 is formed on a silicon single crystal substrate 1 and then a dielectric film 3 with a perovskite type crystalline structure represented by a general formula of  $ABO_3$  wherein Pb, Ba, Sr and exceeding one kind of elements selected from a group of rare earth elements are contained as A while one or both of Ti, Zr are contained as B is formed on the insulator film 2. Furthermore, a compound layer 4 with stratiform perovskite type crystalline structure represented by the other general formula  $A_2BO_4-\delta$  or  $A_3B_3O_7-\delta$  wherein exceeding one kind of elements selected from a group of Ba, Sr, T and rare earth elements are contained as A while Cu is contained as B is formed on the dielectric film 3. For example, a  $(La_{0.97}Sr_{0.3})CuO_4$  layer 4 is formed by sputtering process on the 100 Si single crystal substrate 1 through the intermediary of the  $MgAl_2O_4$  film 2 and the  $BaTiO_3$  film 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

2)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-50575

⑪ Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989)2月27日
H 01 L 39/02	Z A A	Z-8728-5F	
C 30 B 29/22	Z A A	Z-8518-4G	
29/26	Z A A	8518-4G	
H 01 B 1/16		8222-5E	
12/06	Z A A	7227-5E	
H 01 L 21/86		7739-5F	
39/12	Z A A	C-8728-5F	審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 電子デバイス用基板

⑮ 特 願 昭62-208708

⑯ 出 願 昭62(1987)8月21日

⑰ 発 明 者 松 原 正 吾 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑰ 発 明 者 宮 坂 洋 一 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑰ 発 明 者 正 畑 伸 明 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑱ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

# 明 細 書

発明の名称 電子デバイス用基板

## 特許請求の範囲

(1)シリコン単結晶基板上に絶縁体膜が形成され、該絶縁体膜上に一般式が $ABO_3$ で表わされ、AとしてPb, Ba, Sr, Mg及び希土類元素の群から選ばれる一種以上の元素、BとしてTi, Zrの一方または両方を含むペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体膜が形成され、該誘電体膜上に一般式が $A_2BO_4$ - $\delta$ で表わされ、AとしてBa, Sr, Y及び希土類元素の群から選ばれる一種以上の元素、BとしてCuを含む層状ペロブスカイト型結晶構造を有する化合物層が形成されていることを特徴とする電子デバイス用基板。

(2)シリコン単結晶基板上に形成される絶縁体膜がマグネシウムアルミニートスピネル( $MgAl_2O_4$ )エピタキシャル膜である特許請求の範囲第1項記載の電子デバイス用基板。

(3)シリコン単結晶基板上に形成される絶縁体膜がマグネシウムアルミニートスピネル( $MgAl_2O_4$ )エピタキシャル膜と、さらにその上に形成されるマグネシウム( $MgO$ )エピタキシャル膜である特許請求の範囲第1項記載の電子デバイス用基板。

(4)シリコン単結晶基板上に形成される絶縁体膜は該シリコン基板表面に形成される二酸化シリコン( $SiO_2$ )層とこの上に形成される絶縁体エピタキシャル膜とからなる特許請求の範囲第1項記載の電子デバイス用基板。

(5)シリコン単結晶基板上に絶縁体膜が形成され、該絶縁体膜上に一般式が $ABO_3$ で表わされ、AとしてPb, Ba, Sr, Mg及び希土類元素の群から選ばれる一種以上の元素、BとしてTi, Zrの一方または両方を含むペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体膜が形成され、該誘電体膜上に一般式が $A_3B_3O_7$ - $\delta$ で表わされ、AとしてBa, Sr, Y及び希土類元素の群から選ばれる一種以上の元素、BとしてCuを含む層状ペロブスカイト型結晶構造を有する

## 特開昭64-50575 (2)

化合物層が形成されていることを特徴とする電子デバイス用基板。

(6)シリコン単結晶基板上に形成される絶縁体膜がマグネシウムアルミネートスピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )エピタキシャル膜である特許請求の範囲第5項記載の電子デバイス用基板。

(7)シリコン単結晶基板上に形成される絶縁体膜がマグネシウムアルミネートスピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )エピタキシャル膜と、さらにその上に形成されるマグネシウム( $\text{MgO}$ )エピタキシャル膜である特許請求の範囲第5項記載の電子デバイス用基板。

(4)シリコン単結晶基板上に形成される絶縁体膜は該シリコン基板表面に形成される二酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )層とこの上に形成される絶縁体エピタキシャル膜とからなる特許請求の範囲第5項記載の電子デバイス用基板。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$ ) $_2\text{CuO}_4$ の単結晶膜を作製した報告がある。

また、臨界温度が80K~90Kを示す材料として、1987年3月発行のフィジカル・レビュー・レターズ誌第58巻第908ページ~第910ページ所載の論文にあるごとく、Y-Ba-Cu-O化合物が知られてはいるが、薄膜化の公知例は未だない。

(発明が解決しようとする問題点)

( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$ ) $_2\text{CuO}_4$ 膜は(100)方位の $\text{SrTiO}_3$ 単結晶基板上にエピタキシャル成長によって形成されている。しかし、良質の $\text{SrTiO}_3$ 単結晶基板を大口径かつ安価に製造することは極めて困難であり、 $\text{SrTiO}_3$ 単結晶基板を用いるとデバイス作製コストが高くなる問題がある。本発明は上記従来技術の問題を解決するもので、層状ペロブスカイト型結晶構造を有する超伝導膜を具備せる電子デバイス用基板を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明はシリコン単結晶基板上に絶縁体膜が形成され、該絶縁体膜上に一般式が $\text{ABO}_3$ で

本発明は半導体層、絶縁体層、誘電体層及び超伝導体層とからなる電子デバイス用基板に関するものである。

(従来技術)

Ba-Y-Cu-O系あるいはSr-La-Cu-O系に代表される層状ペロブスカイト構造を有する超伝導セラミックスは超伝導状態となる臨界温度 $T_c$ が従来用いられているNb系合金の $T_c$ に比べて極めて高く、特にBa-Y-Cu-O系セラミックスは $T_c$ が液体窒素温度以上を示す高温超伝導材料で工業的実用化材料として注目されている。これら高温超伝導材料を電子デバイスへ応用する場合にはバルク並みの $T_c$ を有し、かつ特性の信頼性を高めるために欠陥の少ない膜が必要である。これらの要求を満たすには単結晶膜を作製することが望ましい。単結晶膜を得る方法としては適当な単結晶基板上へエピタキシャル成長させる方法があり、従来、ジャパニーズジャーナルオブアプライドフィジクス(Japanese Journal of Applied Physics)第26巻4号L524~L525頁に約20Kの $T_c$ を有する

衰わされ、AとしてPb, Ba, Sr, Mg及び希土類元素の群から選ばれる一種以上の元素、BとしてTi, Zrの一方または両方を含むペロブスカイト型結晶構造を有する誘電体膜が形成され、該誘電体膜上に一般式が $\text{A}_2\text{BO}_4$ または $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_7$ で表わされ、AとしてBa, Sr, Y及び希土類元素の群から選ばれる一種以上の元素、BとしてCuを含む多層状ペロブスカイト型結晶構造を有する化合物が形成されていることを特徴とする電子デバイス用基板である。

(作用)

シリコン単結晶基板上に形成する絶縁体単結晶膜としてマグネシアスピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )、マグネシア( $\text{MgO}$ )が考えられる。この場合、 $\text{MgO}$ は提案(特開昭57-229033)されているようにシリコン単結晶基板に直接成長するよりもシリコン基板上に成長した $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ を介した方が良質の単結晶が形成できる。従って絶縁体単結晶膜として2層構造のものでも良い。また、Si基板上に形成した $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ エピタキシャル膜は成長後 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 膜を通してSi基板を熱酸化して $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造にすることに

## 特開昭64-50575 (3)

よってその結晶性を改善できることがすでに提案(特願昭56-103967)されている。従って、絶縁体単結晶膜としてSi単結晶上に非晶質SiO<sub>2</sub>を介したような構造のものでも良い。

上記絶縁体膜上に形成される誘電体膜は一般式がABO<sub>3</sub>で表わされるペロブスカイト型結晶構造を有する単結晶膜であり、その作製法は本発明者らによってすでに提案(特開昭59-17358)されている。該誘電体単結晶膜は一般式がそれぞれA<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>、A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>で表わされる層状ペロブスカイト構造を有する高温超伝導体化合物単結晶膜を形成する場合にバッファ層としての役割をもつ。一般にABO<sub>3</sub>型のペロブスカイト型酸化物は広い組成範囲で多種の元素による置換固溶が可能であるために、置換固溶によって格子定数ある程度任意に制御できる。従って誘電体膜の格子定数とその上に形成される層状ペロブスカイト型の超伝導体膜の格子定数との整合をとることによって結晶性の高い超伝導体単結晶膜を作製することができる。上記の誘電体膜と超伝導体膜は同じペロブスカイ

表面エネルギーはバルク単結晶と異なっており、これらの因子はエピタキシャル成長の際の結晶核発生に大きく影響しバルク単結晶上に成長する場合と全く異なった様相を示すのが一般である。

本発明においてMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MgO単結晶膜の膜厚は1000Å程度でよく、かつ、基板として良質で大口径のものが安価に入手できるSiを用いているために、SrTiO<sub>3</sub>単結晶基板を用いる場合に比べてデバイス作製コストを低く抑えることができる。しかもSi基板を用いていることから熱成したSi半導体集積回路技術を用いることによって高い機能を超伝導デバイスに持たせることができる。例えば、超伝導膜をソース電極とドレイン電極に用いた電界効果型超伝導トランジスタや超伝導配線によるLSIの開発が可能となる等、本発明の波及効果は甚大である。

## (実施例1)

面方位が(100)のSi単結晶基板上にMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>をエピタキシャル成長し、その上にBaTiO<sub>3</sub>をエピタキシャル成長し、その上に(La<sub>0.97</sub>Sr<sub>0.03</sub>)CuO<sub>4</sub>をス

ト構造を有するが両者は構成元素が異なり、しかも前者がABO<sub>3</sub>型の単純なペロブスカイト構造であるのに対し、後者はA<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>型あるいはA<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>7</sub>型の特殊な層状規則構造である。従って両者は構成元素及び結晶構造が異なる材料であり、通常、異なる材料上には単結晶膜はほとんど得られないのが当業者の常識である。また前述の如くジャパニーズジャーナルオブアプライドフィジクス(Japanese Journal of Applied Physics) 第26巻4号L524からL525頁に本発明の請求範囲にあるA<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>型の(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の単結晶膜を同ABO<sub>3</sub>型のSrTiO<sub>3</sub>単結晶基板上に作製したことが報告されているが、(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>がバルクの単結晶基板上にエピタキシャル成長したからといって、直ちに本発明の絶縁体/Siのような異種単結晶基板上に成長したSrTiO<sub>3</sub>単結晶膜上に同様に(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>がエピタキシャル成長するということにはならない。なぜなら、エピタキシャル成長したSrTiO<sub>3</sub>膜中には基板との熱膨張差から生ずる大きな残留応力が働いており、しかも膜の結晶

パッタ法によって形成した。第1図(a),(b),(c)は本実施例の説明図で1は(100)Si単結晶基板、2は気相成長法で成長したMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>エピタキシャル膜、3はスパッタ法で成長したBaTiO<sub>3</sub>エピタキシャル膜である。4はスパッタ法で作製した(La,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の単結晶膜である。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の気相成長はすでに提案(特願昭57-136051)されている方法で成長させた。すなわちMgCl<sub>2</sub>、AlとHClガスを反応させて生成したAlCl<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>ガスの反応ガスとN<sub>2</sub>ガスのキャリアガスを用い、MgCl<sub>2</sub>+2AlCl<sub>3</sub>+4CO<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>→MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+4CO+8HClなる反応でMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の生成が起る。成長温度950°Cで成長し膜厚は0.1μmとした。X線回折及び電子線回折で(100)方位のMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>がエピタキシャル成長していることを確認した。BaTiO<sub>3</sub>のエピタキシャル膜はすでに提案(特開59-17358)している方法で作製した。すなわち、高周波マグネトロンスパッタ法によりBaTiO<sub>3</sub>粉末をターゲットに用い、10%O<sub>2</sub>-Ar混合ガス中で基板温度600°Cで行った。膜厚は0.4μmとした。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同様にX線回折及び電子線回折に

よって(100)方位にエピタキシャル成長した膜であることを確認した。 $(\text{La}_{0.97}\text{Sr}_{0.03})_2\text{CuO}_4$ エピタキシャル膜は高周波マグネトロンスパッタリング法で膜厚 $1\mu\text{m}$ のものを作製した。上記 $(\text{La}_{0.97}\text{Sr}_{0.03})_2\text{CuO}_4$ となるように各酸化物ないし炭酸塩の形で混合し、更にCuOを5mol%過剰に含ませ、 $950^\circ\text{C}$ で予焼した粉末をターゲットに用い、 $\text{O}_2$ -Ar混合ガス中で、基板温度 $700^\circ\text{C}$ で行った。X線回折及び電子線回折によって(001)方位に配向した、 $\text{A}_2\text{BO}_4$ 型の層状ペロブスカイト構造を有するエピタキシャル膜であることを確認した。また、 $\text{La}$ の代わりに他の希土類元素を用いた場合でも同様にエピタキシャル成長することを確認した。

#### (実施例2)

実施例1において $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ の代わりに $(\text{Y}, \text{Ba})_3\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜をエピタキシャル成長した。YとBaの比が1:2となる組成の膜を $0.4\mu\text{m}$ 成長した。成長は実施例1と同様にマグネトロンスパッタ法により行った。ターゲットはセラミックス粉末原料を用いた。X線回折及び電子線回折により(001)方位に配

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 膜とSi基板の間に $\text{SiO}_2$ を形成したあとで $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ エピタキシャル膜上に $\text{BaTiO}_3$ 膜をエピタキシャル成長させ、その上に $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ をエピタキシャル成長させた。

第2図は本実施例の工程図である。5はSi基板、6は $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ エピタキシャル膜、7は $\text{SiO}_2$ 、8は $\text{BaTiO}_3$ エピタキシャル膜、9は $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ エピタキシャル膜で、(a)は $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ の成長工程、(b)は熱酸化による $\text{SiO}_2$ の形成工程、(c)は $\text{BaTiO}_3$ の成長工程、(d)は $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ の成長工程である。熱酸化の条件は $1100^\circ\text{C}$ での水蒸気酸化である。熱酸化によって $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ の単結晶性は損なわれなかった。むしろ、X線ロッキングカーブの半値幅は30%ほど減少し結晶性は改善された。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{BaTiO}_3$ のエピタキシャル成長は実施例は同様の方法によった。

#### (実施例5)

(100)Si単結晶基板上に膜厚 $0.1\mu\text{m}$ の $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 膜をエピタキシャル成長しその上にさらに膜厚 $0.1\mu\text{m}$ の $\text{MgO}$ をエピタキシャル成長したのち実施例

#### 特開昭64-50575(4)

向した $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_7$ 型の層状ペロブスカイト構造を有するエピタキシャル膜であることを確認した。またYの代りに希土類元素を用いた場合にも同様の結果が得られた。

#### (実施例3)

実施例1において $\text{BaTiO}_3$ の代わりに $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 膜をエピタキシャル成長した。成長は実施例1と同様にマグネトロンスパッタ法により行い、膜厚を $0.4\mu\text{m}$ とした。ターゲット $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 粉末を用い、組成は $x=0.25, 0.50, 0.75$ の3種類を用いた。上記の $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ のエピタキシャル膜上にそれぞれ $(\text{La}_{0.97}\text{Sr}_{0.03})_2\text{CuO}_7$ 及び $(\text{Y}, \text{Ba})_3\text{Cu}_3\text{O}_7$ のエピタキシャル膜をマグネトロンスパッタ法により成長した。X線回折及び電子線回折によりそれぞれ(001)方位に配向した $\text{A}_2\text{BO}_4$ 型及び $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_7$ 型の層状ペロブスカイト構造を有するエピタキシャル膜であることを確認した。

#### (実施例4)

(100)Si単結晶基板上にエピタキシャル成長した $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 膜を通してSi基板を熱酸化し、

1と同様に膜厚 $0.4\mu\text{m}$ の $\text{BaTiO}_3$ をエピタキシャル成長し、その上に膜厚 $1\mu\text{m}$ の $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ をエピタキシャル成長した。第3図に本実施例によって成るエピタキシャル膜の構成を示す。10はSi単結晶基板、11は $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ エピタキシャル膜、12は $\text{MgO}$ エピタキシャル膜、13は $\text{BaTiO}_3$ エピタキシャル膜、14は $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ エピタキシャル膜である。

以上の実施例において作製した $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_7$ において $\delta$ は分析の結果 $0 < \delta < 0.8$ の範囲の値をとり得る。 $\text{A}_2\text{BO}_4$ と $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_7$ もともに超伝導特性が確認された。

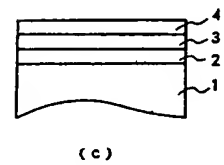
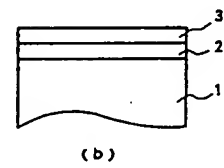
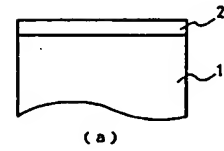
#### (発明の効果)

以上のように本発明によって層状ペロブスカイト構造を有する膜を容易にSi単結晶基板上に形成することが可能となった。シリコン単結晶基板は大口徑で良質のものが低価格に入手できること、及び超伝導体機能素子とシリコンICとを一体化できるという利点を考えれば本発明の工業的価値は大きい。

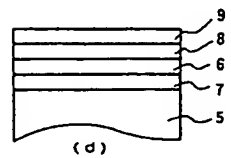
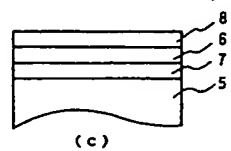
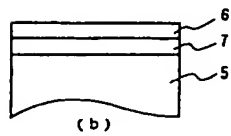
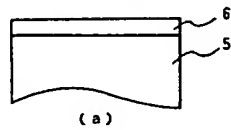
図面の簡単な説明

## 特開昭 64-50575 (5)

第 1 図



第 2 図



第 3 図



第1図～第3図は本発明による基板の構成を示す図。

- 1, 5, 10...Si単結晶基板
- 2, 6, 11... $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ エピタキシャル膜
- 3, 8, 13... $\text{BaTiO}_3$ エピタキシャル膜
- 4, 9, 14... $(\text{La, Sr})_2\text{CuO}_4$ エピタキシャル膜
- 7... $\text{SiO}_2$
- 12... $\text{MgO}$ エピタキシャル膜

代理人 弁理士 内 原 晋